

ROYAUME DE BELGIQUE

622435

N° 622.435



Classification internationale :

C 07c

Brevet mis en lecture le :

13. 3. 1963

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES  
ET DE L'ÉNERGIE

## BREVET D'INVENTION

Le Ministre des Affaires Économiques et de l'Énergie,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention :*

*Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle :*

*Vu le procès-verbal dressé le 13 septembre 1962 à 15 h. 45  
au greffe du Gouvernement provincial du Brabant ;*

### ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite: **ETUDIENGESELLSCHAFT  
KOHLE m.b.H.**,

Kaiser-Wilhelm-Platz 1, Mülheim/Ruhr, (Allemagne),  
repr. par l'Office Kirkpatrick-C.T.Plucker à Bruxelles,

un brevet d'invention pour : Procédé de préparation de méthylbutène  
et de méthylpentène,

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet  
déposée en Allemagne (République Fédérale) le 18 septembre  
1961.

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et  
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention,  
soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeure joint un des doubles de la spécification de l'invention  
(mémoire descriptif) et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui  
de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 13 mars 1963.

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :  
Le Directeur Général,

  
J. HAMELS

997/62

622435

BREVET D'INVENTION

"Procédé de préparation de méthyl-  
butène et de méthylpentène."

-----  
Société dite:  
STUDIENGESSELLSCHAFT KOHLE m.b.H.

-----  
Invention: Kurt ZOSSEL

Demande de brevet déposée en Allemagne Fédérale le 18 septem-  
bre 1961 en sa faveur.

Le méthylbutène et le méthylpentène sont des ma-  
tières premières précieuses pour la préparation d'iso-  
prène qui peut être à son tour polymérisé en un caoutchouc  
naturel synthétique. Le méthylbutène est déshydrogéné en  
5 isoprène alors que le méthylpentène est converti par  
craquage en méthane et en isoprène.

La copolymérisation de l'éthylène et du propylène en  
méthylbutène ainsi que la dimérisation du propylène en  
méthylpentène sont connues dans leur principe.

10 La codimérisation de l'éthylène et du propylène en  
2-méthyl butène-(1) au moyen de composés organométalliques  
a été étudiée un peu partout ces derniers temps et de  
nombreuses publications ont paru à ce sujet.

Le mode de réalisation le mieux au point à l'heure  
15 actuelle a été décrit par K. ZIEGLER dans "Angewandte  
Chemie" N° 22 (1960), page 833.

Selon l'auteur, on peut préparer du méthylbutène  
avec un rendement d'environ 90% calculé par rapport à  
l'éthylène et au propylène mis en oeuvre, en faisant  
20 tout d'abord réagir partiellement de l'aluminium triéthyle

sur du propylène, puis au cours d'une seconde phase en faisant réagir le produit de réaction sur de l'éthylène de manière à récupérer l'aluminium triéthyle pur.

Le procédé est très élégant et peut être facilement mis en oeuvre. Mais ce procédé est d'un autre côté handicapé par le fait que pour préparer par exemple 100 kg. de méthylbutène on est obligé de faire passer 165 kg. environ d'aluminium triéthyle à travers deux réacteurs dissemblables travaillant dans des conditions différentes.

5 Ceci constitue des frais techniques relativement élevés.

10

On a trouvé à présent qu'on pouvait également, moyennant un rendement en méthylbutène légèrement inférieur, effectuer cette réaction en une seule phase et obtenir respectivement, en faisant varier les conditions

15 au cours de la même synthèse, soit du méthylpentène prédominant, soit du méthylbutène prédominant, soit évidemment un mélange des deux produits dans n'importe quel rapport désiré.

On a exposé ci-après les considérations qui sont à la base de ce résultat:

20

L'inventeur de la présente demande a déjà trouvé que des composés d'aluminium alcoyles de formule  $AlR_3$  ou  $R_2AlH$  ou leurs mélanges avec des composés  $AlR_2X$ , où X représente un halogène, un radical OR ou un radical SR et R

25 un alcoyle contenant au moins 2 atomes de carbone, réagissaient avec un succès marqué sur des oléfines lorsqu'on opère à des températures comprises entre 200 et 320° C, de préférence allant de 270 à 310°C, et avec des temps de séjour compris entre 0,1 et 10 sec., de préférence, entre

30 0,5 et 1 sec. En utilisant de l'éthylène, il est préféré

table d'opérer sous une pression de 2 atm. au moins, et  
au mieux sous 10 atm. On utilise de plus un rapport  
molaire de l'oléfine à l'aluminium alcoyle compris entre  
5 : 1 et 100 : 1. Le classement des oléfines utilisées  
pour le déplacement, dans le sens d'une affinité décrois-  
sante vis-à-vis de l'hydruure d'aluminium est le suivant:

- 1°) Ethylène
- 2°) Oléfines de formule générale  $RCH = CH_2$ , propylène par exemple,
- 3°) Oléfines de formule générale  $R_2C = CH_2$ , isobutène par exemple.

Les travaux ultérieurs dans le domaine ci-dessus  
exposé ont montré que cette réaction de déplacement, à  
température élevée et de courte durée, d'oléfines supé-  
rieures à partir d'aluminium alcoyles supérieurs à l'aide  
d'éthylène ou de ses homologues supérieurs se déroulait  
aussi bien sous une faible pression que sous une forte  
pression, autrement dit, la réaction est pratiquement  
indépendante de la pression. Par contre la réaction de  
déplacement à température élevée et de courte durée, de  
l'éthylène à partir d'aluminium triéthyle avec du propy-  
lène, c'est-à-dire le déplacement dans le sens contraire  
de l'ordre d'affinité s'effectue très difficilement. Même  
avec un rapport molaire d'aluminium triéthyle sur propy-  
lène d'environ 1 : 500, 30% des groupes éthyles ne pou-  
vaient être complètement déplacées par du propylène.  
Avec un rapport molaire plus favorable il s'échange norma-  
lement encore moins de groupes éthyles.

Si on essaie par contre de traiter de l'alu-  
minium triéthyle avec de l'éthylène sous une faible pres-

sion d'éthylène allant par exemple de 1 à 10 atm., avec des temps de séjour plus longs de 10 à 20 sec. par exemple, on n'obtient pratiquement pas de butène-(1) nouvellement formé. En augmentant simultanément la pression d'éthylène, on obtient de grandes quantités de butène-1, c'est à dire que la fixation d'éthylène sur une liaison Al-C- dépend fortement de la pression dans la gamme des températures utilisées. Ceci est valable également pour les homologues de l'éthylène.

Conformément à l'invention, la codimérisation d'éthylène et de propylène est conduite de manière à faire réagir un mélange d'éthylène et de propylène dans les conditions "température élevée-durée courte" cependant avec des temps de séjour un peu supérieurs, la pression de l'éthylène ne constituant qu'une fraction de la pression partielle du propylène. On utilisera par exemple un mélange dans lequel l'éthylène aura une pression partielle de 10 atm., et le propylène par contre une pression partielle de 100 atm. Avec une basse pression d'éthylène il ne se fixe que très peu d'éthylène sur les liaisons Al-C, alors que le propylène se fixe plus rapidement sur les liaisons Al-C sous pression relativement plus élevée de sorte que la fixation de propylène sur de l'aluminium triéthyle en vue de la formation d'aluminium tripropyle ainsi que le déplacement subséquent du méthylbutène par l'éthylène se déroulent en une seule phase.

En principe, on opère toujours avec des mélanges d'éthylène, de propylène et d'aluminium triéthyle plus pauvres en éthylène à des températures comprises entre 220° et 300° C et avec des temps de séjour d'environ 5 à 20 secondes. Le rapport de l'éthylène au propylène le plus favorable se situe entre 1 : 3 et 1 : 20. Le temps

de séjour est ajusté de façon telle que l'éthylène ne soit que partiellement converti, de préférence sans dépasser 50%. On obtient de cette façon un mélange qui contient 70% environ de méthylbutène, 20% environ de méthylpentène et 10% environ de butène, avec de l'aluminium triéthyle quasi pur. Cette réaction a lieu plusieurs fois au cours d'un seul passage des organoaluminiques à travers le réacteur, de sorte que l'on peut préparer par exemple à partir de 20 kg. de composé organoaluminique, à l'aide d'un seul réacteur, une même quantité égale à 100 kg. environ de méthylbutène que celle de 165 kg. d'aluminium triéthyle nécessaire à la synthèse en deux phases. Ceci représente incontestablement une simplification technique, économique et constructive considérable.

On peut toutefois augmenter la proportion de méthylpentène dans le méthylbutène. Selon le mode de réalisation selon l'invention qui est décrit et qui comporte une conversion partielle de l'éthylène, la réaction se déroule de façon telle qu'il subsiste jusqu'à la fin une certaine quantité d'éthylène, c'est à dire, qu'un déplacement par de l'éthylène peut toujours avoir lieu. Si on choisit des temps de séjour différents, pour qu'à la mi-temps de réaction c'est à dire au milieu d'un réacteur tubulaire, la totalité de l'éthylène ait déjà réagi, il se produit au cours de la première partie de la réaction ou du réacteur, une codimérisation d'éthylène et de propylène jusqu'à épuisement de l'éthylène, pendant qu'au cours de la deuxième partie de la réaction ou du tube à réaction, a lieu une dimérisation pure du propylène. A cet effet convient un réacteur qui possède une longueur très importante et un diamètre relativement faible pour que les constituants de la réaction aient à traverser

622435

- 6 -

le long tube en formant un courant étranglé.

Ce courant s'établit lorsque le rapport de la section à la longueur du tube est compris entre 1 : 500 et 1 : 10.000, s'il est par exemple de 1 : 6000.

Exemple 1

5 Comme réacteur on se sert d'un tube en acier de 6 mm d'ouverture et de 36 m. de long, c'est à dire ayant une capacité exacte de 1 litre. Ce tube en acier est enroulé en spirale et scollé dans un bloc d'aluminium dans lequel on a disposé à la fois des éléments chauffants et  
10 des éléments destinés à l'évacuation de la chaleur de réaction. Les constituants de la réaction sont injectés en continu à une extrémité du tube à réaction et quittent le réacteur de façon continue par l'autre extrémité du tube : travers une soupape d'étranglement qui  
15 permet de conduire la réaction de façon continue sous n'importe quelle pression.

On introduit en continu dans ce tube à réaction pendant une heure 40 kg. d'un mélange d'éthylène et de propylène (rapport molaire 1 : 10) et simultanément 1 kg.  
20 d'aluminium triéthyle. La soupape d'étranglement en bout de réacteur a été réglée pour que règne à l'intérieur du réacteur une pression stationnaire de 80 atm. exactement. La température du bloc d'aluminium a été maintenue à 270°. On a tout d'abord séparé du produit de réaction résultant,  
25 l'éthylène et le propylène en excès, puis les produits de réaction eux-mêmes. On a recueilli :

0,4 kg. de butène-1 pur

4,1 kg. d'oléfine en C<sub>5</sub>, comprenant 84% de méthylbutène et 16% de pentène normal

0,61 kg. de méthylpentène pur

30 0,06 kg. d'oléfines supérieures.

997/62

Il restait comme résidu 1,1 kg. d'aluminium trialcoyles constitué essentiellement par de l'aluminium triéthyle, par 5% environ de propyle et par très peu d'aluminium trialcoyles supérieurs.

- 5 Le composé organoaluminique résiduaire a été remis en circuit de la même manière que l'aluminium triéthyle de l'exemple 1 et a pratiquement fourni le même résultat.

- 10 Au cours de cet essai on a obtenu des oléfines en  $C_5$  et  $C_6$  dans le rapport approximatif de 6 : 1. La conversion partielle de l'éthylène s'élevait à 80%. Le temps de séjour était de 6 secondes environ.

#### Exemple 2

- 15 On introduit en continu dans le tube à réaction décrit pendant 1 heure, 22 kg. d'un mélange d'éthylène et de propylène (rapport molaire 1 : 16) et simultanément 0,9 kg d'aluminium triéthyle. La soupape d'étranglement en bout de réacteur a été réglée pour que règne à l'intérieur du réacteur une pression stationnaire de 150 atm.
- 20 exactement. La température du bloc d'aluminium a été maintenue à 290°C. On a tout d'abord séparé du produit de réaction résultant le propylène en excès, puis les produits de réaction eux-mêmes. On a recueilli:

- 25 0,25 kg. de butène 1 pur  
3,05 kg. d'oléfine en  $C_5$  comprenant 86% de méthylbutène et 14% de n-pentène 1.  
7,5 kg. de méthylpentène-1 pur  
0,11 kg. d'oléfines supérieures.

- Il restait comme résidu 1,29 kg. d'aluminium trialcoyles constitué principalement par de l'aluminium tripropyle et par très peu d'aluminium trialcoyles supérieurs.
- 30



Au cours de cet essai on a recueilli des oléfines en  $C_5$  et  $C_6$  dans le rapport de 1: 2, 5 environ. L'éthylène introduit dans le réacteur en même temps que le propylène a été transformé quantitativement. Dans cet essai le temps de séjour des constituants de la réaction dans le réacteur s'élevait à 25 secondes environ, il représentait par conséquent environ 4 fois celui de l'exemple 1. L'aluminium trihalcoyle récupéré dans cet essai a été remis dans le circuit de façon identique et a pratiquement donné le même résultat. Cette fois-ci la fraction en  $C_5$  était légèrement inférieure, de 2 kg. environ, la fraction de n-pentène n'était pas de beaucoup supérieure, c'est à dire qu'au début de la réaction il s'est tout d'abord produit sur l'aluminium un échange de groupes propyles contre des groupes éthyles. La fraction en  $C_5$  devait être légèrement plus faible dans le deuxième cas, puisque dans ce cas le catalyseur lui-même n'apportait pas de groupes éthyles pendant la réaction.

7

REVENDICATIONS

1°) Procédé de préparation de méthylbutène et de méthylpentène par codimérisation d'éthylène et de propylène au moyen d'aluminium triéthyle, caractérisé en ce que l'on met un mélange d'éthylène et de propylène dans le rapport de 1:3 à 1 : 20 en contact avec de l'aluminium triéthyle à des températures comprises entre 220 et 500°C.

2°) Procédé selon revendication 1, caractérisé en ce que l'on opère avec des temps de séjour compris entre 5 et 50 secondes environ.

3°) Procédé selon revendications 1 et 2 caractérisé en ce que l'on fait passer de l'éthylène et du propylène à travers un tube dont la section est dans un rapport de 1 : 500 à 1 : 10 000 par rapport à la longueur.

4°) Procédé selon revendication 3, caractérisé en ce que le rapport de la section à la longueur du tube est de 1 : 6000 environ.

5°) Procédé selon revendications de 1 à 4 pour la préparation de 2-méthylbutène-(1) prédominant, caractérisé en ce que l'on opère à une vitesse telle que l'éthylène ne soit pas transformé, en substance, pour plus de 80% environ.

6°) Procédé selon revendications 1 à 4 pour la préparation de mélanges de 2-méthylbutène avec du méthylpentène, caractérisé en ce que l'on ajuste les temps de séjour pour qu'au milieu sensiblement du tube à réaction, la totalité de l'éthylène soit transformée de sorte que dans la deuxième partie du tube à réaction il ne se produise qu'une dimérisation du propylène.

Bruxelles, le 13 septembre 1962.

P.Pon.de la Soc.dite: STUDIENGESSELLSCHAFT KOHLE m.b.H.  
OFFICE KIRKPATRICK - C.T.PLUCKER.

